

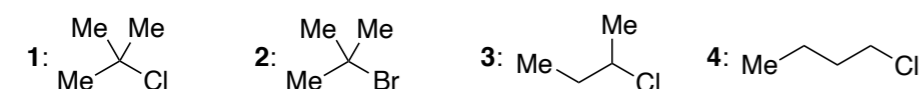
問1. 次の化合物の構造式を立体化学が明確になるように示せ。

- (1) (*R*)-5-methyl-1-octene (2) (*S*)-3-fluoro-2-methyl-1-propanol
 (3) (*R*)-3-methyl-2-hexanone (4) (1*R*,2*S*,4*S*)-1-bromo-2-ethyl-4-methylcyclopentane
 (5) (*S*)-butyl(1,1-dimethylethyl)(2-methylpropyl)phosphine

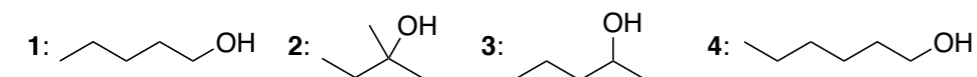
問2. メタンスルホン酸プロピル (MeCH₂CH₂OSO₂Me) と化合物 1-4 との求核置換反応をメタノール中に行った。1-4 を反応性の高いものから順に並べよ。その理由を簡潔に説明せよ。

- 1: LiCl 2: LiBr 3: LiF 4: LiI

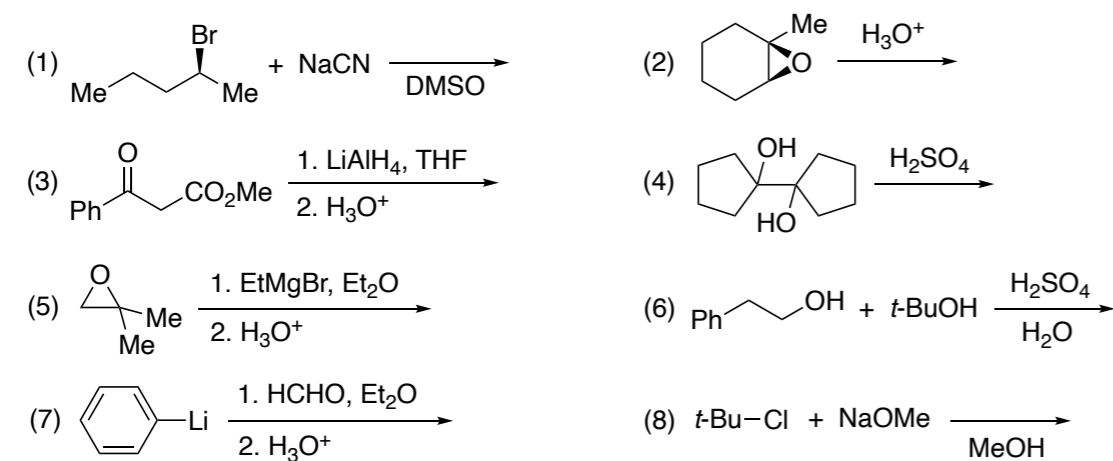
問3. 化合物 1-4 をメタノール中で加溶媒分解した。1-4 を反応性の高いものから順に並べよ。その理由を簡潔に説明せよ。Me はメチル基を示す。



問4. 化合物 1-4 について、沸点の低いものから順に並べよ。その理由を簡潔に説明せよ。



問5. 次の反応(1)-(6)について主生成物の構造式を示せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。



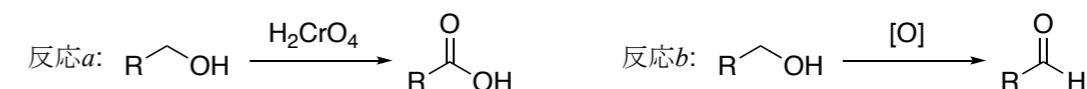
問6. 1-ブロモ-4-(*tert*-ブチル)シクロヘキサン(1)の脱離反応について、以下の設問に答えよ。

- 1 のシス(*cis*)体およびトランス(*trans*)体の最も安定な立体配座をそれぞれ示せ。
- これらの反応から生じる化合物の構造式を示せ。
- ある反応条件で *cis*-1 の脱離反応を行ったところ、その速度は基質と塩基の両方の濃度に依存した。一方、同一の条件で *trans*-1 の脱離も進行したが、反応速度は塩基の濃度に依存していなかった。この違いが生じた理由を説明せよ。
- 強塩基の存在下では、*cis*-1 と *trans*-1 のどちらの脱離がより速いと予測されるか、説明せよ。
- 塩基が存在しない場合、*cis*-1 と *trans*-1 の脱離の速度はどのような関係になると予測されるか、説明せよ。

問7. 2-メチル-2-クロロプロパン(1)と水を反応させると、2-メチル-2-プロパノール(2)が生成する(反応 *a*)。一方、化合物 1 をギ酸カルシウムの水溶液と反応させると、水中での反応にもかかわらず 2 はほとんど生成せず、ギ酸 *tert*-ブチル(3)が主生成物として得られる(反応 *b*)。これらについて、以下の設問に答えよ。

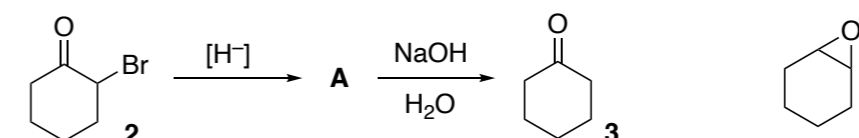
- 反応 *a* および *b* の反応式をそれぞれ示せ。
- 反応 *a* と *b* の反応速度の大小について説明せよ。
- (2)の結論を踏まえたうえで、反応 *b* で 3 が主生成物になる理由を反応のポテンシャルエネルギー図を用いて説明せよ。

問8. クロム(VI)化合物によるアルコールの酸化(反応 *a*, *b*)について、以下の設問に答えよ。



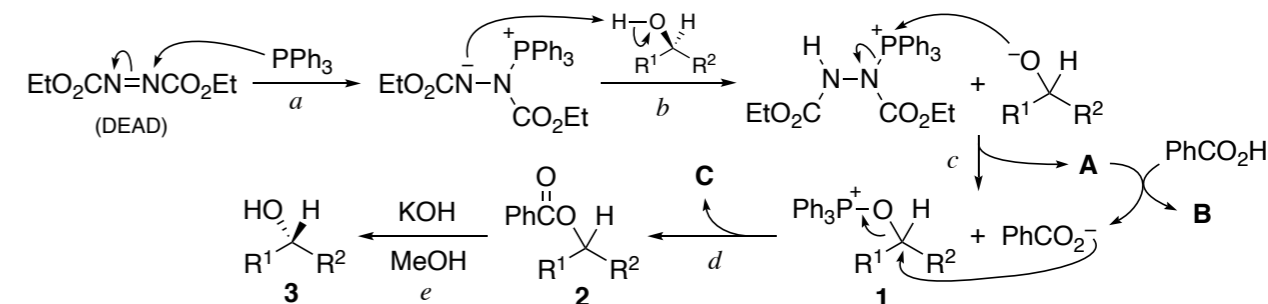
- 反応 *a* での酸化剤となるクロム酸の発生法について説明せよ。
- 反応 *b* に適した酸化剤を一つ示せ。
- (2)で回答した酸化剤が適している理由を説明せよ。
- (2)の酸化剤による第一級アルコールの酸化の反応機構を示せ。

問9. シクロヘキセンオキシド(1)を 2-ブロモシクロヘキサノン(2)から合成しようと考えた。そこで、2 を還元した後、その生成物 A を水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌したが、目的の 1 ではなく、シクロヘキサノン(3)が生成してしまった。この実験について、以下の設問に答えよ。



- この場合、化合物 2 の還元に適した還元剤を示せ。それを選択した理由を簡単に説明せよ。
- この還元に適した反応溶媒を示せ。その理由を説明せよ。
- 1 ではなく 3 が生成したことから考えられる A の構造を示せ。立体化学を明示すること。
- A から 3 が生成する反応機構を説明せよ。

問 10. 光学活性第二級アルコールの立体化学を反転させる手法の一つに光延反応がある。下式のように、DEAD (diethyl azodicarboxylate) と PPh₃ によってヒドロキシ基が活性化され、その結果生じる中間体 1 が安息香酸と反応するとエステル 2 が生成する。これを加水分解すると立体化学が反転したアルコール 3 が得られる。この反応について、以下の設問に答えよ。



- この反応の副生物 B, C の構造式を示せ。
- この反応ではどの段階で立体化学が反転しているか、記号(a-e)で示せ。
- 中間体 1 の Ph₃P⁺-O 基がヒドロキシ基よりも優れた脱離基になる理由を説明せよ。